

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

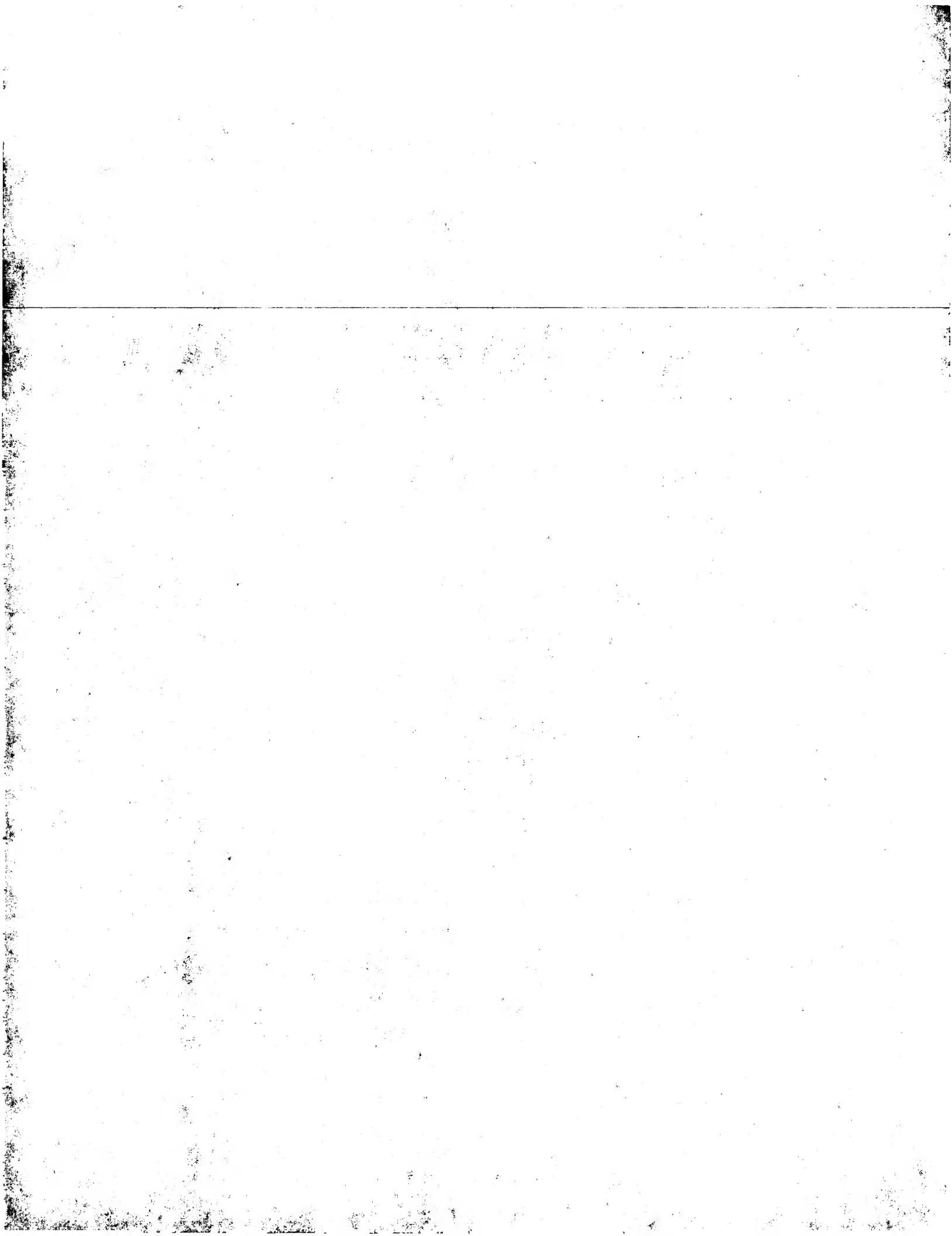
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PAT-NO: JP363023934A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 63023934 A
TITLE: PRODUCTION OF MICROPOROUS CELLULOSIC ION-
EXCHANGE MEMBRANE
PUBN-DATE: February 1, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
KURISAKA, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
TOYO ROSHI KK N/A

APPL-NO: JP61166821

APPL-DATE: July 17, 1986

INT-CL (IPC): C08J005/22 , B01D013/04

US-CL-CURRENT: 521/27

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a cellulosic microporous membrane having fine fixed pores of a narrow pore diameter distribution and having cationic or anionic ion exchange capacity, by previously activating a microporous regenerated cellulose membrane by treatment with an aqueous caustic alkali solution and introducing ion exchange groups into the membrane.

CONSTITUTION: A microporous regenerated cellulose membrane is previously activated by treatment with a 2-15w/v% aqueous caustic alkali solution and ion exchange groups are introduced into the membrane. As the microporous regenerated cellulose membrane, one obtained by hydrogenating a microporous cellulose acetate membrane made by a phase inversion process is used. By treating this starting membrane with a caustic alkali, the membrane can be swollen and improved in accessibility of a reagent; therefore, ion exchange groups can be uniformly introduced into the membrane while it is kept in a state of a membrane.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-23934

⑫ Int.Cl.

C 08 J 5/22
B 01 D 13/04

識別記号

CEP

庁内整理番号

7258-4F
A-8314-4D

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 セルロース系イオン交換微多孔性膜の製造方法

⑮ 特願 昭61-166821

⑯ 出願 昭61(1986)7月17日

⑰ 発明者 栗坂 修 栃木県宇都宮市江曽島本町22番3号 東洋漉紙株式会社技術センター内

⑱ 出願人 東洋漉紙株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地

⑲ 代理人 弁理士 大関 和夫

明細書

1. 発明の名称

セルロース系イオン交換微多孔性膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

再生セルロース微多孔性膜を予め2~15W%の苛性アルカリ水溶液で処理して活性化した後、イオン交換基を導入することを特徴とするセルロース系イオン交換微多孔性膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はイオン交換機能を有する孔径0.1~10μのセルロース系微多孔性膜の製造法に関するものである。

(従来の技術)

イオン交換セルロースは、各種イオン交換体の中でもその特徴ある性能のため、蛋白質のクロマトグラフィーによる分析、核酸、蛋白質の精製などに、粉状又は纖維状あるいは粉状又は纖維状のものを混入して抄紙成形した漉紙状の形状で

利用されてきた。

しかし、之等は粉体又は纖維の絡み合いにより滌孔が形成されているため、孔径も大きく孔径分布も広く、通過時の纖維の離脱も見られ、表面密度も不均一なため、特に蛋白、核酸のトランسفァー、プロッティング、脱着試験、クロマトグラフィー用などの用途において満足するものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、再生セルロース微多孔性膜を出発原料として、これにイオン交換基を導入することにより、性能の優れたセルロース系イオン交換微多孔性膜を提供しようとするにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は酢酸セルロース多孔質膜を加水分解して作られた孔径0.1~10μの再生セルロース微多孔性膜を予め2~15重量%の苛性アルカリ、例えば苛性ソーダ、苛性カリ等の水溶液中に浸漬処理して活性化した後、これにイオン交換基を導入することからなる。

従来、セルロース系イオン交換体の製造においては、パルプ、コットン等の原料セルロースを、18～20重量%の苛性アルカリ水溶液で処理してアルカリセルロースを作り、これにイオン交換基を導入することが行われている。

しかし、これを原料として実用的なセルロース系イオン交換性微多孔性膜を作ることは、現状では極めて困難である。

本発明は以上の問題点を解決し、実用的なセルロース系イオン交換性微多孔性膜の製造方法について鋭意検討した結果、構成されたものである。

即ち、本発明は出発原料として孔径0.1～1.0μの再生セルロース微多孔性膜を使用し、まずこれを約2～15%の苛性アルカリ水溶液中に浸漬処理して活性化した後、これにイオン交換基を導入することを特徴とするセルロース系イオン交換性微多孔性膜の製造方法を要旨とするものである。

本発明において、原料として使われる再生セルロース微多孔性膜は相転換法によって作られた酢

酸セルロース微多孔膜を加水分解して製造されたもので、孔径の均一性に優れているばかりではなく空孔率が70%以上と高いため、内部表面積が大きくかつ均一である。これを更に2～15%の苛性アルカリで処理することによって活性化され、外観膨潤し、このため反応において、反応薬剤との接触が向上し、膜状の儘でイオン交換基を均一に導入することができる。

苛性アルカリによる再生セルロース微多孔性膜の膨潤程度とイオン交換容量との関係は比例関係にあるが、膨潤率（面積膨潤率）が2.0%を超えると、膜の溶解が始まり、微多孔性膜としての性能を果たさなくなる。膨潤率が1.0%以下であると、実用的な交換容量が得られない。膨潤率は1.0～2.0%が望ましい。

膜の膨潤率は苛性アルカリ水溶液の濃度と温度によって調整され、濃度が高い程、又温度が低い程増大する。アルカリ濃度2W/v%、温度0℃のとき、膨潤率は約1.0%であり、同濃度で温度90℃の時の膨潤率は略々0%である。又アルカ

リ濃度15W/v%、温度90℃の時、約2.0%膨潤し、温度が降下するにつれて膨潤率も増し、20℃で約4.0%となり、略々膜の原形を留めない。従って、水溶液温度0～90℃の間において膜の膨潤率を1.0～2.0%に保つためには苛性アルカリ濃度が2～15W/v%の間にあることが必要である。次いで常法によってイオン交換基の導入が行われる。

陽イオン交換基、例えばカルボキシルメチル基($-CH_2COO^-$)の導入は苛性アルカリと一塩化酢酸の重量比が1:1～2:5で且つ両者の合計濃度が1.5～4.5W/v%の範囲内にあることが望ましい。合計濃度が1.5～4.5W/v%の範囲内にある時の苛性アルカリと一塩化酢酸の重量比5:8近辺にイオン交換容量のピークが認められ、1:1～2:5の範囲内にあることが実用的なイオン交換容量(0.2meq/g)を得る上で望ましい。重量比が1:1～2:5の範囲内にある時、水溶液合計濃度とイオン交換容量は比例関係にある。しかし、濃度が4.5W/v%を超えると膜のイオ

ン交換容量は0.8meq/gと高いが、膜のゲル化崩壊が起こり、微多孔性膜としての役目を果たさなくなる。一方、濃度が1.5W/v%未満ではイオン交換容量は0.2meq/g以下で実用性のあるイオン交換容量は得られない。又この時の反応浴温度は60℃以上が必要で、好ましくは70～80%の間であることが望ましい。反応時間は5分以上あればよく、約20分で平衡に達する。

陰イオン交換基、例えばジエチルアミノエチル(DEAE)基の導入は概ね以下のような条件が望ましい。即ち、苛性アルカリとβ-ジエチルアミノエチルアミンの重量比が1:1～1:3で且つ苛性アルカリの水溶液濃度が2～1.0W/v%の範囲内であることが望ましい。この場合、苛性アルカリとβ-ジエチルアミノエチルアミンの重量比が4:7近辺に、イオン交換容量の最大値が現れ、重量比1:1～1:3の範囲外にある時は、実用に供し得るイオン交換容量以下である。重量比が1:1～1:3の範囲内では、苛性アルカリ水溶液濃度とイオン交換容量は略々比例関係にある。

しかし、温度が $1.0\text{W}/\text{v}\%$ を超えるとイオン交換重量は約 0.9meq/g と大きくなるが、膜のゲル化崩壊が起こり、微多孔性膜としての役目を果たさなくなる。一方、温度が $2\text{W}/\text{v}\%$ 未満ではイオン交換容量が 0.2meq/g 以下で実用価値がない。反応浴温は 70°C 以上が必要で、好ましくは $80\sim90^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は5分以上あればよく、約30分で終点に達する。

(実施例)

以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。

陽イオン交換体：

実施例 1

$0.45\mu\text{m}$ の平均孔径を有する再生セルロース微多孔性膜(東洋漉紙製 G-045)をNaOHの6%水溶液(20°C)で膨潤させた後、NaOHと一塩化酢酸の重量比が $5:8$ 、NaOHと一塩化酢酸の合計重量の水溶液濃度が $3.0\text{W}/\text{v}\%$ の浴にいれ浴温 75°C で20分間反応させた。反応終了後、脱イオン水で洗浄乾燥させ、試験片をえた。

同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 6

実施例1におけるNaOHと一塩化酢酸の合計重量の水溶液濃度を 5.0% とし、他は全て実施例1と同じ条件で行い試験片を得た。

以上の各試験片について、中性塩イオン交換容量の測定、ボロシメーターによる平均孔径分布の測定を行なったところ、第1表に示す結果が得られた。

実施例 2

実施例1におけるNaOHをKOHとし他は全て実施例1と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 1

実施例1におけるNaOH濃度を $1\text{W}/\text{v}\%$ とし他は全て実施例1と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 2

実施例1におけるNaOH濃度を $2.0\text{W}/\text{v}\%$ とし他は全て実施例1と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 3

実施例1におけるNaOHと一塩化酢酸の重量比を $3:2$ とし、他は全て実施例1と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 4

実施例1におけるNaOHと一塩化酢酸の重量比を $1:3$ とし他は全て実施例1と同じ条件で試験片を得た。

比較例 5

実施例1におけるNaOHと一塩化酢酸の合計重量の水溶液濃度を 1.0% とし、他は全て実施例1と

第2表

	イオン交換容量 (meq/g)	平均孔径 (μm)	孔径分布 (μm)	備考	ゼリー状物
実施例3	0.83	0.44	0.30~0.52		
実施例4	0.82	0.46	0.33~0.60		
比較例7	0.	0.44	0.32~0.58		
比較例8	0.17	0.45	0.33~0.61		
比較例9	0.21	0.47	0.31~0.62		
比較例10	0.09	0.48	0.30~0.59		
比較例11	0.94	-	-		1

第1表より、実施例1、2による試験片は、孔径を維持しつつイオン交換容量も良好なものとなっていることがわかる。一方、比較例による試験片では、イオン交換容量及び所定の孔径の両方を併せ持つものは見出せなかった。

陰イオン交換体：

実施例 3

0.45 μm の平均孔径を有する再生セルロース微多孔性膜（東洋漉紙製G-045）をNaOHの6%水溶液（20℃）で膨潤させた後、NaOHとβ-DEAEの重量比が4:7で且つNaOHの水溶液濃度が4W/v%の浴に入れ、浴温85℃で30分間反応させた。反応終了後、脱イオン水で洗浄乾燥して試験片を得た。

実施例 4

実施例3におけるNaOHをKOHとし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 7

実施例3におけるNaOHによる膨潤前処理なしとし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

得た。

比較例 8

実施例3におけるNaOHとβ-DEAEの重量比を4:5とし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 9

実施例3におけるNaOHとβ-DEAEの重量比を2:7とし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 10

実施例3における反応浴のNaOH水溶液濃度を2W/v%とし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

比較例 11

実施例3における反応浴のNaOH水溶液濃度を1.2W/v%とし、他は全て実施例3と同じ条件で行い試験片を得た。

以上の各試験片について、中性塩イオン交換容量の測定、ボロシメータによる平均孔径と孔径分布の測定を行い、第2表に示す結果が得られた。

第1表

		考 慮	孔径分布 (μm)	平均孔径 (μm)	
イオン交換容量 (meq/g)					
実施例 1	0.72	0.47	0.33~0.59		
実施例 2	0.70	0.46	0.31~0.62		
比較例 1	0.07	0.44	0.32~0.57		
比較例 2	0.77	—	—		
		孔は存在せず。 ボロ布状			
比較例 3	0.10	0.45	0.33~0.62		
比較例 4	0.18	0.46	0.30~0.61		
比較例 5	0.13	0.47	0.33~0.63		
比較例 6	0.84	—	—	ゼリー状物	

第2表より、実施例3、4による試験片は孔径を保持しつつ、イオン交換容量も良好なものとなっていることが分かる。一方、比較例によるものは、イオン交換容量および所定の孔径の両方を併せ持つものは見出せない。

(発明の効果)

以上述べたごとく、本発明によれば孔径分布の狭い微細な固定孔と、陽或いは陰イオン交換能を持つセルロース系微多孔性膜を得ることができ、かくして、本発明によるセルロース系微多孔性膜は上記の特徴を具備するが故に、精密漉過と吸着作用の相乗効果により、蛋白質、核酸などの分離精製やトランスファーブロッティング法などの分野に好適に利用されうるものであるから、本発明は産業上裨益するところが極めて大である。

特許出願人 東洋漉紙株式会社
代理人 大関和



